

Washing compsn - contg synthetic detergents, builder salts and clay softening agents

Patent Number : **DE2334899**

International patents classification : C11D-001/02 C11D-003/08 C11D-010/02 D06L-001/12 D06M-011/06 G03F-007/02

• Abstract :

DE2334899 A Compsn esp. suitable for washing cotton or its mixtures with polyester fibres contains (a) 2-30 wt % of a synthetic detergent (pref. anionic detergent), (b) 10-60 wt % of an organic or inorganic detergent builder salt (pref. sodium polyphosphate, nitrilotriacetate, mellitate, citrate, or carbonate), and (a) 1-50 wt % of a softening agent based on smectite clay having an ion-exchange capacity of at least 50 equiv. per 100 g (pref. montmorillonite, volchonskoite notronite, hectorite or saucomite). These clays are compatible with the builders, i.e. they are not prevented from depositing on the fibres. There is no dye-transfer effect, the moisture-absorption capacity of the fabric is not affected the sepn. of soil from the fibres is facilitated.

• Publication data :

Patent Family : DE2334899 A 19740124 DW1974-05 *

BE-802309 A 19740114 DW1974-05

NL7309789 A 19740116 DW1974-05

FR2193081 A 19740322 DW1974-15

ZA7304721 A 19740206 DW1974-16

JP49085102 A 19740815 DW1974-42

GB1400898 A 19750723 DW1975-30

CA-981141 A 19760106 DW1976-04

CH-585261 A 19770228 DW1977-16

AT7306195 A 19771115 DW1977-48

JP81021795 B 19810521 DW1981-25

NL-170551 B 19820616 DW1982-27

DE2334899 C 19831222 DW1984-01

Priority n° : 1972US-0271943 19720714

Covered countries : 10

Publications count : 13

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (PROC) PROCTER & GAMBLE CO

• Accession codes :

Accession N° : 1974-07675V [05]

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-A D11-B03 D11-

B11

Derwent Classes : D25 P73 P83 P84

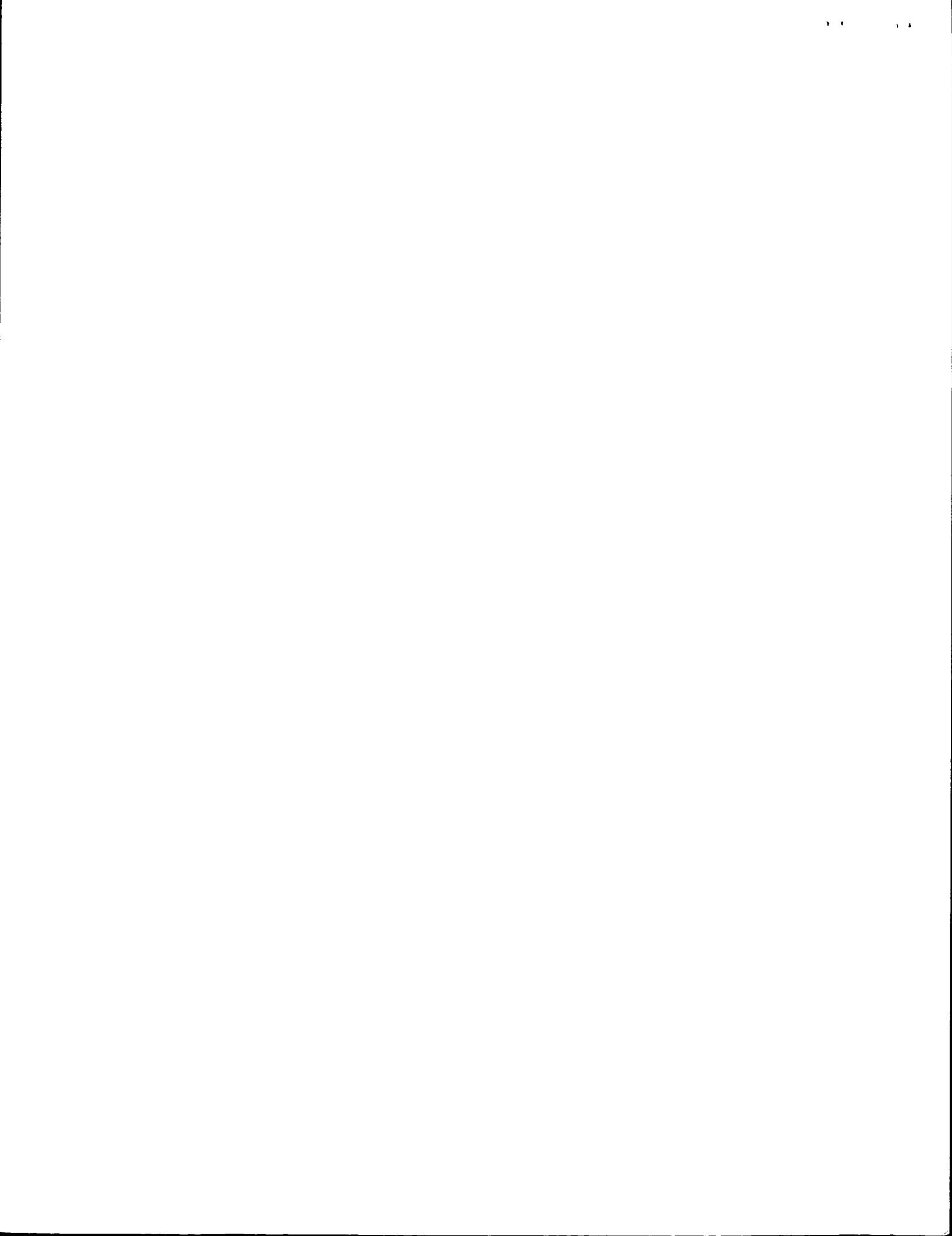
• Update codes :

Basic update code : 1974-05

Equiv. update code : 1974-05; 1974-15;

1974-16; 1974-42; 1975-30; 1976-04; 1977-

16; 1977-48; 1981-25; 1982-27; 1984-01



⑤

Int. Cl.:

C 11 d, 3/08

D 06 l, 1/12

D 06 m, 11/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.:

23 e, 2

8 i, 5

8 k, 1/08

⑩

Offenlegungsschrift 2 334 899

⑪

Aktenzeichen: P 23 34 899.4

⑫

Anmeldetag: 10. Juli 1973

⑬

Offenlegungstag: 24. Januar 1974

⑭

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 14. Juli 1972

⑱

Land: V. St. v. Amerika

⑲

Aktenzeichen: 271943

⑳

Bezeichnung: Körnige Waschmittelzusammensetzung

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hocppener, A.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt

㉔

Als Erfinder benannt: Storm, Thomas Dean; Nirschl, Joseph Peter; Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

6604662 11

⑩ 1.74 309 884/1470 19 90

ORIGINAL INSPECTED

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

623 FRANKFURT AM MAIN - HÖCHST
ADELONSTRASSE 58

9. Juli 1973

2334899

Unsere Nr. 18 779

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY in Cincinnati (Ohio, U.S.A.)

Körnige Waschmittelzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf körnige Waschmittelzusammensetzungen, welche gleichzeitiges Waschen und Weichmachen von Textilien während üblicher Gewebewaschbehandlungen ermöglichen. In solchen Zusammensetzungen wird eine Kombination von synthetischen Nichtseifen-Detergensverbindungen, organischen oder anorganischen Detergens-Gerüststoffen und speziellen Smectit-Tonverbindungen, die besondere Kationenaustauschkennmerkmale aufweisen, angewendet.

Verschiedene Tonmaterialien sind bereits in vielen verschiedenen Typen von Detergenssystemen für die verschiedensten Zwecke benutzt worden. Tone sind beispielsweise zur

Verwendung als Gerüststoffe (Schwartz und Perry, Surface Active Agents, Interscience Publishers, Inc.; 1949; Seiten 232 und 299), als Wasserweichmachungsmittel (US-PS'n Nr. 461,221), als das Zusammenbacken verhindernde Mittel (US-PS'n Nr. 2,625,513 und 2,770,600), als Suspendiermittel (US-PS'n Nr. 2,594,257; 2,594,258 und 2,920,045) und als Füllstoffe (US-PS Nr. 2,708,185) vorgeschlagen worden.

Es ist auch bekannt, daß gewisse Tonmaterialien auf Geweben abgelagert werden können, um diesen Weichheit und antistatische Eigenschaften zu verleihen. Eine solche Tonablagerung wird im allgemeinen dadurch bewirkt, daß die zu behandelnden Gewebe mit wässrigen Tonsuspensionen in Kontakt gebracht werden (siehe z.B. US-PS Nr. 3,033,699 und 3,594,221).

Versuche, Tonmaterialien in gerüststoffhältige Detergentsysteme einzuverleihen mit dem Zweck, gleichzeitig ein Waschen und Weichmachen der Gewebe zu erzielen, sind jedoch bisher nicht erfolgreich gewesen. Übliche Detergentsgerüststoffe zeigen nämlich die Tendenz, das Bestreben der Tonmaterialien, sich auf Geweboberflächen abzulagern, zu hemmen oder zu hindern, wobei eine solche Ablagerung notwendig ist, um das gewünschte Ergebnis der Gewebeweichmachung zu verwirklichen. Außerdem muß das Tonmaterial, um die erforderliche gleichmäßige Ablagerung von Tonmaterial auf zu waschenden Geweben zu ergeben, sorgfältig und rasch in der Waschlösung für Gewebe während des relativ kurzen Waschabschnittes dispergiert werden.

Einige dieser Schwierigkeiten bei der Erzielung einer Weichmachung durch Ton während des Waschens sind dadurch gelöst worden, daß übliche gewebeweichmachende Mittel, wie Isostearinsäure oder Polyamin- oder polyquaternäre Ammoniumverbindungen, in Kombination mit Ton in gerüststoffhältigen Detergentsansätzen verwendet worden sind (siehe US-PS'n Nr.

3,594,212 und 3,625,905). Die Dispergierungsprobleme können etwas vermindert werden, indem den Waschlösungen flüssige gerüststoffhältige Detergents zusammensetzungen zugegeben werden, in welchen Ton suspendiert und dadurch leichter dispergierbar ist (siehe US-PS Nr. 2,920,045). Solche flüssige gerüststoffhältige Hochleistungswaschmittelzusammensetzungen ergeben jedoch nicht die Annehmlichkeiten, die körnigen Waschmittelprodukten eigen sind.

Demgemäß ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, Zusammensetzungen zu schaffen, die für das gleichzeitige Waschen von Geweben und Weichmachen von Geweben angewendet werden können.

Ferner zielt die Erfindung auf die Schaffung solcher Zusammensetzungen für das Waschen und Weichmachen ab, die in Form von gerüststoffhältigen körnigen Ansätzen vorliegen.

Es wurde überraschend gefunden, daß durch Anwendung spezieller Typen von Ton, die besondere Kationenaustauschkennmerkmale aufweisen, diese Ziele verwirklicht und gerüststoffhältige körnige Zusammensetzungen für das Waschen und Weichmachen von Geweben erhalten werden können, welchen den bisher bekannten ähnlichen Zusammensetzungen unerwarteterweise überlegen sind.

Die erfindungsgemäßen körnigen gerüststoffhältigen Waschmittelzusammensetzungen enthalten: (a) etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% eines synthetischen Nichtseifendetergents aus der anionische synthetische Detergentien, ampholytische synthetische Detergentien, zwitterionische synthetische Detergentien und deren Mischungen umfassenden Gruppe; (b) etwa 10 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Detergentsgerüststoffsalzes und (c) etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% eines Weichmachungsmittels auf Basis vom Ton des Smectittyps mit einer Ionenaustauschkapazität von wenig-

stens etwa 50 Milliäquivalenten/100 g, wobei diese Zusammensetzungen einen Lösungs-pH-Wert von etwa 7 bis etwa 12 ergeben, wenn sie in Wasser in einer Konzentration von etwa 0,12 Gew.-% aufgelöst werden. Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum gleichzeitigen Reinigen und Weichmachen von Geweben, welches in seinem Wesen darin besteht, daß man diese Gewebe in einem wässrigen Waschbad wäscht, das eine wirksame Menge (z.B. von etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%) einer Waschmittelzusammensetzung, wie sie oben beschrieben ist, enthält.

Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung enthalten drei wesentliche Komponenten - synthetisches Nichtseifen-detergens, Gerüststoffsalz und Ton. Jede dieser Komponenten wird nachstehend wie folgt näher beschrieben:

Synthetisches Detergens.

Etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen stellen ein synthetisches Nichtseifendetergens dar, das aus der Gruppe anionischer synthetischer Detergentien, ampholytischer synthetischer Detergentien und zwittrionischer synthetischer Detergentien ausgewählt ist. Beispiele von synthetischen Detergentien werden wie folgt beschrieben:

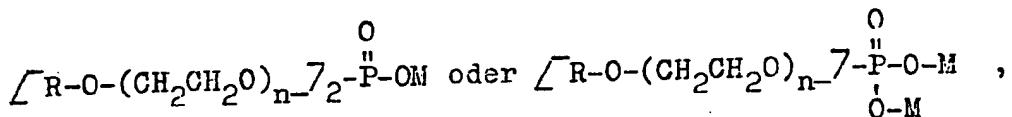
Anionische Detergentien.

Anionische synthetische Detergentien umfassen wasserlösliche Salze, insbesondere die Alkalimetallsalze, organischer Schwefelsäurereaktionsprodukte, die in ihrer Molekularstruktur eine Alkylgruppe aufweisen, welche etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome und einen Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterrest enthält (vom Ausdruck Alkyl wird der Alkylabschnitt höherer Acylreste umfaßt). Beispiele dieser Gruppe synthetischer Detergentien, die einen Teil der bevorzugten

gerüstsstoffhältigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung bilden, sind die Natrium- und Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, die durch Sulfatieren der höheren Alkohole (C_8 - C_{18} Kohlenstoffatome) erhalten werden, welche durch Reduktion der Glyceride von Talg oder Kokosnussöl entstehen; Natrium- und Kaliumalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 20 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigtkettiger Anordnung enthält, z.B. jene des in den US-PS'n Nr. 2,220,099 und 2,477,383 beschriebenen Typs (insbesondere wertvoll sind lineare geradkettige Alkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppen im Mittel etwa 11,8 Kohlenstoffatome enthalten und die gewöhnlich mit $C_{11,8}$ LAS abgekürzt werden); Natriumalkylglycerylathersulfonate, insbesondere solche Äther höherer Alkohole, die sich von Talg und Kokosnussöl ableiten; Natriumkokosnussöl-fettsäuremonoglyceridsulfonate und -sulfate; Natrium- und Kaliumsalze der Schwefelsäureester des Reaktionsproduktes aus 1 Mol eines höheren Fettalkohols (z.B. Talg oder Kokosnussölalkohole) und etwa 1 bis 6 Molen Äthyleneoxid; Natrium- und Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfaten mit etwa 1 bis etwa 10 Äthyleneoxideinheiten je Molekül, worin die Alkylgruppen etwa 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten.

Anionische Phosphat-oberflächenaktive Mittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls brauchbar. Diese sind oberflächenaktive Materialien mit wesentlichen Detergenseigenschaften, worin die anionische löslichmachende Gruppe, welche hydrophobe Reste verbindet, eine Oxysäure des Phosphors ist. Die üblicheren löslichmachenden Gruppen sind jedoch $-SO_4H$ und $-SO_3H$. Alkylphosphatester, wie $(R-O)_2PO_2H$ und $ROPO_3H_2$, worin R eine Alkylkette bedeutet, die etwa 8 bis etwa 20 Kohlenstoffatome enthält, sind im Rahmen der Erfindung brauchbar.

Diese Phosphatester können modifiziert werden, indem in das Molekül 1 bis etwa 40 Alkylenoxideinheiten, z.B. Athylenoxideinheiten, eingebaut werden. Formeln für diese modifizierten anionischen Phosphatdetergentien sind

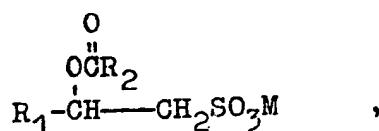


worin R eine Alkylgruppe bedeutet, die etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, oder eine Alkylphenylgruppe, in der die Alkylgruppe etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, und

M ein lösliches Kation, wie Wasserstoff, Natrium, Kalium, Ammonium oder substituiertes Ammonium, repräsentiert und worin

n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 40 bedeutet.

Eine weitere Klasse geeigneter anionischer organischer Detergentien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders brauchbar ist, umfaßt die Salze von 2-Acyloxyalkansulfonsäuren. Diese Salze haben die allgemeine Formel



worin R₁ eine Alkylgruppe mit etwa 9 bis etwa 23 Kohlenstoffatomen (gebildet mit den beiden Kohlenstoffatomen einer Alkangruppe) ist,

R₂ Alkyl mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und M ein wasserlösliches Kation symbolisiert.

Das wasserlösliche Kation, M, in den oben angegebenen Strukturformeln kann z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium), ein Ammonium- oder substituiertes

30988471470

Ammoniumkation sein. Spezielle Beispiele substituierter Ammoniumkationen umfassen Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die sich von Alkylaminen, wie Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, deren Mischungen u.dgl., ableiten.

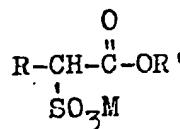
Spezielle Beispiele von β -Acyloxyalkan-1-sulfonaten oder alternativ 2-Acyloxyalkan-1-sulfonaten, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, umfassen das Natriumsalz von 2-Acetoxytridecan-1-sulfonsäure; das Kaliumsalz von 2-Propionyloxytetradecan-1-sulfonsäure; das Lithiumsalz von 2-Butanoyloxytetradecan-1-sulfonsäure; das Natriumsalz von 2-Pentanoyloxypentadecan-1-sulfonsäure; das Natriumsalz von 2-Acetoxyhexadecan-1-sulfonsäure; das Kaliumsalz von 2-Octanoyloxytetradecan-1-sulfonsäure; das Natriumsalz von 2-Acetoxyheptadecan-1-sulfonsäure; das Lithiumsalz von 2-Acetoxyoctadecan-1-sulfonsäure; das Kaliumsalz von 2-Acetoxynonadecan-1-sulfonsäure; das Natriumsalz von 2-Acetoxyuncosan-1-sulfonsäure; das Natriumsalz von 2-Propionyloxydocosan-1-sulfonsäure und die Isomeren davon.

Bevorzugte β -Acyloxyalkan-1-sulfonatsalze sind im Rahmen der Erfindung die Alkalimetallsalze von β -Acetoxyalkan-1-sulfonsäuren entsprechend der obigen allgemeinen Formel, worin R_1 einen Alkylrest mit etwa 12 bis etwa 16 Kohlenstoffatomen bedeutet; diese Salze sind vom Standpunkt ihrer ausgezeichneten Reinigungseigenschaften und ihrer bequemen Verfügbarkeit bevorzugt.

Typische Beispiele der oben beschriebenen β -Acetoxyalkansulfonate sind in der Literatur beschrieben. So ist in der BE-PS Nr. 650.323 die Herstellung bestimmter 2-Acyloxyalkansulfonsäuren angegeben. In den US-PS'n Nr. 2,094,451 und Nr. 2,086,215 sind bestimmte Salze von β -Acetoxyalkansulfonsäuren beschrieben. Auf diese Literaturstellen wird im

Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen.

Eine weitere bevorzugte Klasse anionischer Detergentsverbindungen, die sich durch überlegene Reinigungseigenschaften und geringe Empfindlichkeit gegenüber Härtebildnern des Wassers (Ca^{++} - und Mg^{++} -Ionen) auszeichnet, sind die alkylierten α -Sulfocarboxylate, die etwa 10 bis etwa 23 Kohlenstoffatome enthalten und die allgemeine Formel



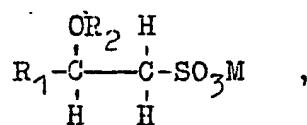
aufweisen, worin R $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Alkyl, M ein wasserlösliches Kation, wie oben beschrieben, vorzugsweise Natriumion, und R' ein kurzkettiges Alkyl, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl oder Butyl, bedeuten. Diese Verbindungen werden durch Veresterung von α -sulfonierte Carbonsäuren, wie sie im Handel erhältlich sind, unter Anwendung von Standardmethoden hergestellt. Spezielle Beispiele für die alkylierten α -Sulfocarboxylate, die für die Verwendung im Rahmen der Erfindung bevorzugt sind, umfassen:

Ammoniummethyl- α -sulfopalmitat,
 Triäthanolammoniumäthyl- α -sulfostearat,
 Natriummethyl- α -sulfopalmitat,
 Natriumäthyl- α -sulfopalmitat,
 Natriumbutyl- α -sulfostearat,
 Kaliummethyl- α -sulfolaurat,
 Lithiummethyl- α -sulfolaurat

sowie Mischungen davon.

Eine bevorzugte Klasse anionischer organischer Detergentien sind die β -Alkyloxyalkansulfonate. Diese Verbindungen haben die folgende allgemeine Formel:

./.



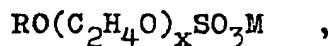
worin

- R_1 eine geradkettige Alkylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
- R_2 eine niedere Alkylgruppe ist, die 1 (bevorzugt) bis 3 Kohlenstoffatome aufweist, und
- M ein wasserlösliches Kation, wie es oben beschrieben ist, symbolisiert.

Spezielle Beispiele von β -Alkyloxyalkansulfonaten oder alternativ 2-Alkyloxyalkan-1-sulfonaten, die eine geringe Härte-(Kalziumionen)empfindlichkeit aufweisen und im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, um überlegene Reinigungswerte unter Haushaltswaschbedingungen zu erzielen, umfassen:

Kalium- β -methoxydecansulfonat,
 Natrium-2-methoxytridecansulfonat,
 Kalium-2-äthoxytetradecylsulfonat,
 Natrium-2-isopropoxyhexadecylsulfonat,
 Lithium-2-tert.-butoxytetradecylsulfonat,
 Natrium- β -methoxyoctadecylsulfonat und
 Ammonium- β -n-propoxydodecylsulfonat.

Andere synthetische anionische Detergentien, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, sind Alkyläthersulfate. Diese Materialien haben die allgemeine Formel



worin

- R Alkyl oder Alkenyl mit etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen,
- x 1 bis 30 und
- M ein wasserlösliches Kation, wie oben definiert, bedeuten.

309884/1470

Die Alkyläthersulfate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind Kondensationsprodukte von Äthlenoxid und einwertigen Alkoholen mit etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise weist R 14 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Die Alkohole können von Fetten, z.B. Kokosnussöl oder Talg, stammen, oder synthetischer Herkunft sein. Laurylalkohol und geradkettige Alkohole, die sich von Talg ableiten, werden im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Solche Alkohole werden mit 1 bis 30, insbesondere 6, Molanteilen Äthlenoxid zur Reaktion gebracht und das entstehende Gemisch molekularer Spezies, das z.B. im Durchschnitt 6 Mole Äthlenoxid je Mol Alkohol aufweist, wird sulfatiert und neutralisiert.

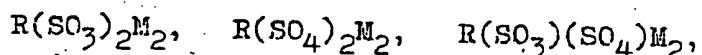
Spezielle Beispiele für Alkyläthersulfate zur Anwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Natriumkokosnuss-alkyläthylenglykoläthersulfat; Lithium-talgalkyltriäthlen-glykoläthersulfat und Natrium-talgalkylhexaoxyäthylensulfat.

Aus Gründen ihrer ausgezeichneten Reinigungseigenschaften und leichten Verfügbarkeit werden im Rahmen der Erfindung die Alkalimetallkokosnuss- und Talgalkyloxyäthlenäthersulfate mit im Durchschnitt etwa 1 bis etwa 10 Oxyäthlenresten bevorzugt. Die Alkyläthersulfate, welche gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind bekannte Verbindungen und in der US-PS Nr. 3,332,876 beschrieben; auf diese Patentschrift wird im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen.

Weitere Beispiele anionischer synthetischer Nichtseifen-detergentien, die unter die im Rahmen der Erfindung verwendete Definition fallen, sind das Reaktionsprodukt von Fettsäuren, die mit Isäthionsäure verestert und mit Natriumhydr-oxid neutralisiert sind, wobei beispielsweise die Fettsäuren von Kokosnussöl abgeleitet sind; Natrium- oder Kalium-salze von Fettsäureamiden des Methyltaurids, worin die Fett-

säuren beispielsweise von Kokosnussöl abgeleitet sind. Andere anionische synthetische Detergentien dieser Art sind in den US-PS'n Nr. 2,486,921; 2,486,922 und 2,396,278 beschrieben.

Weitere Beispiele anionischer synthetischer Nichtseifen-detergentien, die unter den im Rahmen der Erfindung verwendeten Begriff fallen, sind die Verbindungen, die zwei anionische funktionelle Gruppen enthalten. Diese werden als di-anionische Detergentien bezeichnet. Geeignete dianionische Detergentien sind die Disulfonate, Disulfate oder deren Mischungen, die durch die folgenden allgemeinen Formeln repräsentiert werden können:



worin

R eine acyclische aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 15 bis 20 Kohlenstoffatomen und

M ein wasserlösliches Kation

bedeuten, beispielsweise die C_{15-20} -Dinatrium-1,2-alkyldisulfate, C_{15-20} -Dikalium-1,2-alkyldisulfonate oder -disulfate, Dinatrium-1,9-hexadecyldisulfate, C_{15-20} -Dinatrium-1,2-alkyldisulfonate, Dinatrium-1,9-stearyldisulfate und 6,10-Octadecyldisulfate.

Der aliphatische Abschnitt der Disulfate oder Disulfonate ist im allgemeinen im wesentlichen linear, wobei der Detergensverbindung die gewünschten Eigenschaften biologischer Abbaubarkeit verliehen werden.

Die wasserlöslichmachenden Kationen umfassen die üblichen auf dem Gebiet der Waschmittelherstellung bekannten Kationen, z.B. die Alkalimetall- und die Ammoniumkationen, sowie Kationen anderer Metalle der Gruppen IIA, IIB, IIIA, IVA und IVB des Periodischen Systems der Elemente, ausgenommen Bor. Die bevorzugten wasserlöslichmachenden Kationen sind Natrium

12
oder Kalium. Diese dianionischen Detergentien sind näher in der GB-FS Nr. 1,151,392 beschrieben.

Noch andere anionische synthetische Detergentien umfassen die Klasse der Succinamate. Diese Klasse umfaßt solche oberflächenaktive Mittel, wie Dinatrium-N-octadecylsulfosuccinamat; Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyäthyl)-N-octadecylsulfosuccinamat; Diamylester von Natriumsulfobernsteinsäure; Dihexylester von Natriumsulfobernsteinsäure; Dioctylester von Natriumsulfobernsteinsäure.

Andere geeignete anionische Detergentien, die im Rahmen der Erfindung verwendbar sind, sind Olefinsulfonate, welche etwa 12 bis etwa 24 Kohlenstoffatome aufweisen. Der Ausdruck "Olefinsulfonate" wird im Rahmen der Erfindung verwendet, um Verbindungen zu bezeichnen, die durch Sulfonierung von α -Olefinen mittels nichtkomplexem Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation des Säurerreaktionsgemisches unter solchen Bedingungen, daß Sultone, die sich bei der Reaktion gebildet haben, zu den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten hydrolysiert werden, gebildet werden können. Das Schwefeltrioxid kann flüssig oder gasförmig sein und wird üblicherweise, wenngleich nicht notwendigerweise, mittels inerter Verdünnungsmittel, beispielsweise, falls es in flüssiger Form verwendet wird, mittels flüssigem SO_2 , chlorierten Kohlenwasserstoffen usw., oder, falls es in gasförmiger Form verwendet wird, mittels Luft, Stickstoff, gasförmigem SO_2 usw., verdünnt.

Die α -Olefine, von denen sich die Olefinsulfonate ableiten, sind Monoolefine mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 14 bis 16 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise sind sie geradkettige Olefine. Beispiele geeigneter 1-Olefine umfassen 1-Dodecen; 1-Tetradecen; 1-Hexadecen; 1-Octadecen; 1-Eicosen und 1-Tetracosan.

Außer den echten Alkensulfonaten und einem Anteil von Hydroxyalkansulfonaten können die Olefinsulfonate kleinere Mengen anderer Materialien, wie Alkendisulfonate, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, dem Anteil der Reaktionsteilnehmer, der Art der Ausgangsolefine und Verunreinigungen im Olefinansatz und Nebenreaktionen während des Sulfonierungsverfahrens, enthalten.

Ein spezielles anionisches Detergens, das sich zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung ausgezeichnet bewährt hat, ist näher in der US-PS Nr. 3,332,880 beschrieben; auf diese Patentschrift wird im Rahmen der Offenbarung Bezug genommen.

Von allen den oben beschriebenen Typen anionischer oberflächenaktiver Mittel umfassen bevorzugte Verbindungen Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkettenlänge im Durchschnitt etwa 10 bis 18, insbesondere etwa 12, Kohlenstoffatome beträgt; Natriumtalgalkylsulfat; 2-Acetoxytridecan-1-sulfonsäure; Natriummethyl- α -sulfopalmitat; Natrium- β -methoxyoctadecylsulfonat; Natriumkokosnußalkyläthylenglykoläthersulfonat; das Natriumsalz des Schwefelsäureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol Talgalkohol und 3 Molen Äthylenoxid; und deren Mischungen.

Ampholytische synthetische Detergentien.

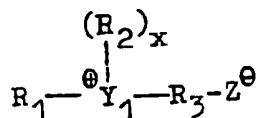
Ampholytische synthetische Detergentien können allgemein als Derivate aliphatischer oder aliphatischer Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine beschrieben werden, worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und wenigstens einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfonat oder Sulfato, enthält. Beispiele von Verbindungen, die unter diese Definition fallen, sind Natrium-3-(dodecylamino)-propionat, Natrium-3-(dodecylamino)-propan-1-sulfonat, Natrium-2-

14
 (dodecylamino)-äthylsulfat, Natrium-2-(dimethylamino)-octa-decanoat, Dinatrium-3-(N-carboxymethyldodecylamino)-propan-1-sulfonat, Dinatriumoctadecyliminodiazetat, Natrium-1-carboxymethyl-2-undecylimidazol und Natrium-N,N-bis-(2-hydroxy-äthyl)-2-sulfato-3-dodecoxypropylamin. Natrium-3-(dodecylamino)-propan-1-sulfonat wird bevorzugt.

Zwitterionische synthetische Detergentien.

Zwitterionische oberflächenaktive Mittel können allgemein als Derivate sekundärer und tertiärer Amine, Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, oder Derivate quaternärer Ammonium-, quaternärer Phosphonium- oder tertiärer Sulfoniumverbindungen beschrieben werden. Das kationische Atom in der quaternären Verbindung kann Teil eines heterocyclischen Ringes sein. In allen diesen Verbindungen liegt wenigstens eine aliphatische Gruppe, geradkettig oder verzweigt, vor, die etwa 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und wenigstens ein aliphatischer Substituent, der eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfato, Phosphato oder Phosphono, aufweist. Beispiele verschiedener Klassen zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel, die im Rahmen der Erfindung wirksam sind, werden wie folgt beschrieben:

1. Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel



worin

R_1 Alkyl, Alkenyl oder ein Hydroxyalkyl, enthaltend etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatome und gewünschtenfalls enthaltend bis zu etwa 10 Äthylenoxidreste und/oder einen Glycerylrest, bedeutet;

Y_1 für Stickstoff, Phosphor oder Schwefel steht;

R_2 Alkyl oder Monohydroxyalkyl mit 1-3 Kohlenstoffatomen symbolisiert;

- 14 -
 309884/1470

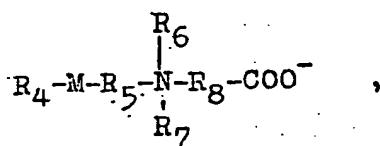
- x 1 bedeutet, falls Y_1 für S steht; 2 bedeutet, falls Y_1 N oder P ist;
- R₃ Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen darstellt; und
- Z eine Carboxy-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphat- oder Phosphonatgruppe repräsentiert.

Beispiele dieser Klasse zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel umfassen 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 2-(N,N-Dimethyl-N-dodecylammonio)-acetat; 3-(N,N-Dimethyl-N-dodecylammonio)-propionat; 2-(N,N-Dimethyl-N-octadecylammonio)-äthan-1-sulfat; 3-(P,P-Dimethyl-P-dodecylphosphonio)-propan-1-sulfonat; 2-(S-Methyl-S-tert.-hexadecylsulfonio)-äthan-1-sulfonat; 3-(S-Methyl-S-dodecylsulfonio)-propionat; 4-(S-Methyl-S-tetradecylsulfonio)-butyrat; 3-(N,N-Dimethyl-N-4-dodecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-2-diäthoxyhexadecylammonio)-propan-1-phosphat; und 3-(N,N-Dimethyl-N-4-glyceryldodecylammonio)-propionat.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, wobei sich die Alkylgruppe vom Talgfettalkohol ableitet; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfat; 3-(N,N-Dimethyl-N-tetradecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, wobei sich die Alkylgruppe vom Mittelschnitt des Kokosnussfettalkohols ableitet; 3-(N,N-Dimethylhexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 4-(N,N-Dimethyltetradecylammonio)-butan-1-sulfonat; 4-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-butan-1-sulfonat; 4-(N,N-Dimethylhexadecylammonio)-butyrat; 6-(N,N-Dimethyl-N-octadecylammonio)-hexanoat; 3-(N,N-Dimethyl-N-eicosylammonio)-3-methylpropan-1-sulfonat; und 6-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-hexanoat.

Mittel zur Herstellung vieler der oberflächenaktiven Verbindungen dieser Klasse sind in den US-PS'n Nr. 2,129,264; 2,774,786; 2,813,898; 2,828,332 und 3,529,521 und in der DT-PS Nr. 1 018 421 beschrieben; auf alle diese Literaturstellen wird im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen.

2. Verbindungen der allgemeinen Formel

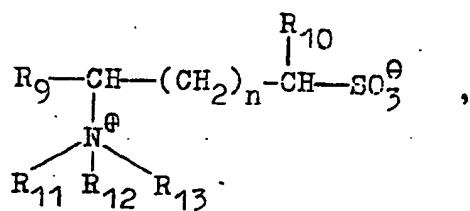


worin

- R_4 eine Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- M einen zweiwertigen Rest aus der Aminocarbonyl, Carbonyl-amino, Carbonyloxy, Aminocarbonylamino umfassenden Gruppe, die entsprechenden Thiogruppierungen und substituierten Aminoderivate;
- R_5 und R_8 Alkylengruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen;
- R_6 Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- R_7 Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- $R_4 - M - R_5$ und $-R_8 COOME$, worin R_4 , R_5 , R_6 und R_8 die oben angegebene Bedeutung haben und Me für ein einwertiges salzbildendes Kation steht, bedeuten.

Verbindungen dieses Typs umfassen N,N-bis-(Oleylamido-propyl)-N-methyl-N-carboxymethylammoniumbetein; N,N-bis-(Stearamidopropyl)-N-methyl-N-carboxymethylammoniumbetein; N-(Stearamidopropyl)-N-dimethyl-N-carboxymethylammoniumbetein; N,N-bis-(Oleylamidopropyl)-N-(2-hydroxyäthyl)-N-carboxymethylammoniumbetein; und N,N-bis-(Stearamidopropyl)-N-(2-hydroxyäthyl)-N-carboxymethylammoniumbetein. Zwitterionische oberflächenaktive Mittel dieses Typs werden nach Methoden erhalten, die in der US-PS Nr. 3,265,719 und in der DT-AS Nr. 1 018 421 beschrieben sind.

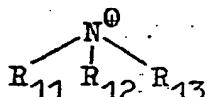
3. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R_9 eine Alkylgruppe;

R_{10} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den Resten R_9 und R_{10} 8 bis 18 beträgt, bedeuten; und

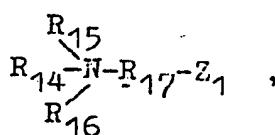


für eine quaternäre Ammoniumgruppe steht, in der jede Gruppe R_{11} , R_{12} und R_{13} eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe symbolisiert, oder worin die Gruppen R_{11} , R_{12} und R_{13} zu einem heterocyclischen Ring vereinigt sind, und

n 1 oder 2 ist.

Beispiele geeigneter zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel dieses Typs umfassen die γ - und δ -Hexadecylpyridinosulfobetaine, die γ - und δ -Hexadecyl- γ -picolinosulfobetaine, die γ - und δ -Tetradecylpyridinosulfobetaine und die Hexadecyltrimethylammoniosulfobetaine. Die Herstellung solcher zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel ist in der ZA-PS Nr. 69/5788 beschrieben.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel



- 17 -
309884/1470

worin

R₁₄ eine Alkarylmethylengruppe mit etwa 8 bis 24 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette;

R₁₅ eine Alkarylmethylengruppe mit etwa 8 bis 24 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette oder eine Alkyl- und Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen;

R₁₆ Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen;

R₁₇ Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und

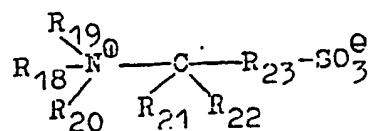
Z₁ Sulfonat, Carboxy oder Sulfat

bedeuten.

Beispiele von zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln dieses Typs umfassen 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat; 4-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-butan-1-sulfonat; 3-(N-Hexadecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propionat; 4-(N-Hexadecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-butyrat; 3-(N-Tetradecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-N,N-Di-(dodecylbenzyl)-N-methylammonio-7-propan-1-sulfonat; 4-N,N-Di-(hexadecylbenzyl)-N-methylammonio-7-butyrat; und 3-N,N-Di-(tetradecylbenzyl)-N-methylammonio-7-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Zwitterionische oberflächenaktive Mittel dieses Typs sowie Methoden zu ihrer Herstellung sind in den US-PS'n Nr. 2,697,116; 2,697,656 und 2,669,991 und in der CA-PS Nr. 883,864 beschrieben; auf diese Literaturstellen wird im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen.

5. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

R_{18} eine Alkylphenyl-, Cycloalkylphenyl- oder Alkenylphenylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkenylrest ist;

R_{19} und R_{20} jeweils aliphatische Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten;

R_{21} und R_{22} jeweils Wasserstoffatome, Hydroxylgruppen oder aliphatische Gruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellen und

R_{23} eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen symbolisiert.

Beispiele zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel dieses Typs umfassen 3-(N-Dodecylphenyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat; 4-(N-Hexadecylphenyl-N,N-dimethyl)-butan-1-sulfonat; 3-(N-Tetradecylphenyl-N,N-dimethylammonio)-3,3-dimethylpropan-1-sulfonat und 3-(N-Dodecylphenyl-N,N-dimethylammonio)-3-hydroxypropan-1-sulfonat. Verbindungen dieses Typs sind näher in den GB-PS'n Nr. 970,883 und 1,046,252 beschrieben, auf die im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird.

Von allen den oben beschriebenen Typen zwitterionischer oberflächenaktiver Mittel sind bevorzugte Verbindungen 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, worin in beiden Verbindungen die Alkylgruppe im Durchschnitt 14,8 Kohlenstoffatome in Längsanordnung aufweist; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat; (N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-acetat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propionat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; und (N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-acetat.

Gerüststoffsalze.

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten als eine wesentliche Komponente ein alkalisches, polyanionisches Detergens-Gerüststoffsalz. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen diese wasserlöslichen alkalischen Gerüststoffsalze zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der Waschmittellösung im Bereich von etwa 7 bis etwa 12, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 11. Ferner verstärken diese Gerüststoffsalze die Gewebereinigungsleistung der Gesamtzusammensetzung, während sie gleichzeitig dazu dienen, teilchenförmigen Schmutz, der aus der Oberfläche der Gewebe freigesetzt worden ist, zu suspendieren und dessen Wiederablagerung auf den Geweboberflächen zu verhindern. Obgleich die Detergensgerüststoffsalze zur Suspendierung von Ton-Schmutzarten des Kaolinit- und Illit-Typs dienen und deren Wiederablagerung auf Geweben verhindern, scheinen sie die Ablagerung der im Rahmen der Erfindung verwendeten Ton-Weichmachungsmittel vom Smektit-Typ auf Geweboberflächen nicht zu stören. Ferner wurde gefunden, daß diese polyanionischen Gerüststoffsalze bewirken, daß Tone vom Smektit-Typ, die in den körnigen Waschmittelansätzen gemäß der Erfindung vorliegen, leicht und homogen in dem wässrigen Waschmedium mit einem Minimum an Rühren dispergiert werden. Die Homogenität der Tondispersion ist notwendig, damit der Ton als Gewebe-Weichmacher wirksam ist, während die leichte Dispergierbarkeit es ermöglicht, körnige Waschmittelzusammensetzungen anzusetzen.

Geeignete Detergens-Gerüststoffsalze, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, können die mehrwertigen anorganischen und mehrwertigen organischen Typen oder deren Mischungen sein. Nicht beschränkende Beispiele geeigneter wasserlöslicher anorganischer alkalischer Detergens-Gerüststoffsalze umfassen die Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -triphosphosphate, -bicarbonate und -sulfate.

Spezielle Beispiele von solchen Salzen umfassen die Natrium- und Kaliumtetraborate, -perborate, -bicarbonate, -carbonate, -tripolyphosphate, -orthophosphate und -hexametaphosphate.

Beispiele geeigneter organischer alkalischer Detergents-Gerüststoffsalze sind: (1) wasserlösliche Aminopolyacetate, z.B. Natrium- und Kaliummethylendiamintetraacetate, Nitrilo-triacetate und -N-(2-hydroxyäthyl)-nitrilodiacetate; (2) wasserlösliche Salze der Phytinsäure, z.B. Natrium- und Kalium-phytate; (3) wasserlösliche Polyphosphonate, einschließlich Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Äthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure; Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze von Methylendiphosphonsäure u.dgl..

Weitere organische Gerüststoffsalze, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, umfassen die Polycarboxylatmaterien, die in der US-PS Nr. 2,264,103 beschrieben sind, einschließlich die wasserlöslichen Alkalimetallsalze der Mellithsäure. Die wasserlöslichen Salze von Polycarboxylatpolymeren und -copolymeren, wie sie in der US-PS Nr. 3,308,067 beschrieben sind und auf welche im Rahmen der Erfindung als Offenbarung Bezug genommen wird, sind ebenfalls geeignet. Obgleich die Alkalimetallsalze der vorstehend angegebenen anorganischen und organischen mehrwertigen anionischen Gerüststoffsalze für die Verwendung im Rahmen der Erfindung aus wirtschaftlichen Überlegungen bevorzugt werden, sind auch die Ammonium-, Alkanolammonium-, z.B. die Triäthanolammonium-, Diäthanolammonium- u.dgl. wasserlöslichen Salze irgendeines der vorstehend genannten Gerüststoffanionen im Rahmen der Erfindung brauchbar.

Mischungen organischer und/oder anorganischer Gerüststoffe können im Rahmen der Erfindung verwendet werden. Eine solche Mischung von Gerüststoffen ist in der CA-PS Nr. 755,038 beschrieben, z.B. eine ternäre Mischung aus Natriumtripolyphosphat, Trinatriumnitrilotriacetat und Trinatriumäthan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat.

Obgleich beliebige der vorstehenden alkalischen poly-anionischen Gerüststoffmaterialien im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, werden Natriumtripolyphosphat, Natriumnatriotriacetat, Natriummellithat, Natriumcitrat und Natriumcarbonat für diese Verwendung als Gerüststoffe bevorzugt. Natriumtripolyphosphat wird besonders als Gerüststoff bevorzugt, u. zw. sowohl wegen seiner Detergens-Gerüststoffaktivität als auch seiner Fähigkeit zur homogenen und raschen Dispergierung der Smectittone in den wässrigen Waschmedien ohne Störung der Tonabscheidung auf der Gewebeoberfläche. Natriumtripolyphosphat ist ebenfalls zur Suspendierung von Illit- und Kaolinittonschmutzarten sowie zur Verzögerung der Wiederabscheidung derselben an der Gewebeoberfläche besonders wirksam.

Die Detergens-Gerüststoffe werden in Konzentrationen von etwa 10 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen verwendet.

Tonverbindungen.

Die dritte wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besteht aus speziellen Smectittonmaterialien, die ein Weichmachen der Gewebe und gleichzeitig eine Gewebereinigung ergeben. Diese Smectittone sind in den Waschmittelzusammensetzungen in Konzentrationen von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, der gesamten Zusammensetzung enthalten.

Die zur Erzielung der Weichmachungseigenschaften der vorliegenden Zusammensetzungen verwendeten Tonmaterialien können als expandierbare dreischichtige Tone beschrieben werden, d.h. Aluminosilicate und Magnesiumsilicate, die eine Ionenaustauschfähigkeit von wenigstens 50 Milliäquivalenten/. 100 g Ton aufweisen. Der Ausdruck "expandierbar", wie er im Rahmen der Erfindung verwendet wird, beschreibt Tone hin-

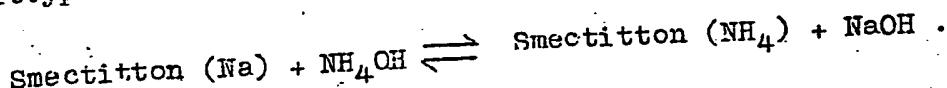
sichtlich ihrer Fähigkeit der Quellung der geschichteten Tonstruktur oder der Expandierung, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen. Die dreischichtigen expandierbaren Tone, die im Rahmen der Erfindung verwendet werden, sind jene Materialien, die geologisch als Smectite klassifiziert werden.

Es gibt zwei verschiedene Klassen von Tonen des Smectittyps: in der ersten liegt Aluminiumoxid im Silicatkristallgitter vor; in der zweiten Klasse der Smectite ist Magnesiumoxid im Silicatkristallgitter vorhanden. Die allgemeinen Formeln dieser Smectite sind $Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2$ und $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ für den Ton vom Aluminium- bzw. Magnesiumoxidtyp. Es ist bekannt, daß der Bereich des Hydratationswassers in den obigen Formeln in Abhängigkeit von der Behandlung, der der Ton unterworfen worden ist, variieren kann. Dies ist für die Verwendung des Smectittons im Rahmen der vorliegenden Erfindung unwesentlich, da die Expansionskennmerkmale der hydratisierten Tone durch die Silicatkristallgitterstruktur bestimmt werden. Außerdem kann eine Atomsubstitution durch Eisen und Magnesium innerhalb des Kristallgitters der Smectite auftreten, während Metallkationen, wie Na^+ , Ca^{++} sowie H^+ , im Hydratationswasser ebenfalls vorhanden sein können, um elektrische Neutralität zu gewährleisten. Von den nachstehend angegebenen Ausnahmen abgesehen, sind solche Kationsubstitutionen für die Verwendung der Tone im Rahmen der Erfindung unwesentlich, da die erwünschten physikalischen Eigenschaften der Tone dadurch nicht wesentlich geändert werden.

Die dreischichtigen expandierbaren Aluminosilicate, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, sind ferner durch ein dioxtaedrisches Kristallgitter charakterisiert, während die expandierbaren dreischichtigen Magnesiumsilicate ein trioktaedrisches Kristallgitter haben.

Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Tone enthalten kationische Gegenionen, wie Protonen,

Natriumionen, Kaliumionen, Kalziumionen, Magnesiumionen u. dgl.. Es ist üblich, Töne auf Basis eines Kations, das überwiegend oder ausschließlich absorbiert ist, zu unterscheiden. Beispielsweise ist ein Natriumton ein solcher, bei dem das absorbierte Kation überwiegend Natrium ist. Solche absorbierte Kationen können von Austauschreaktionen mit Kationen, die in wässrigen Lösungen vorliegen, betroffen werden. Eine typische Austauschreaktion mit einem Ton vom Smectittyp wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Da in der vorstehenden Gleichgewichtsreaktion ein Äquivalentgewicht Ammoniumion ein Äquivalentgewicht Natrium ersetzt, ist es üblich, die Kationaustauschkapazität (manchmal auch "Basenaustauschkapazität" genannt) als Milläquivalente/ 100 g Ton (mÄqu./100 g) auszudrücken. Die Kationaustauschkapazität von Tonen kann auf verschiedenen Wegen gemessen werden, einschließlich Elektrodialyse, Austausch durch Ammoniumion und anschließende Titration, oder durch ein Methylenblauverfahren, alles Methoden, die näher von Grimshaw, "The Chemistry and Physics of Clays", Seiten 264-265, Interscience (1971) beschrieben worden sind. Die Kationaustauschkapazität eines Tonminerals bezieht sich auf Faktoren, wie Expansionseigenschaften des Tons, Ladung des Tons, die, wie der wenigstens teilweise, durch die Gitterstruktur bestimmt wird, u.dgl.. Die Ionenaustauschkapazität von Tonen variiert erheblich im Bereich von etwa 2 mÄqu./100 g für Kaolinite bis etwa 150 mÄqu./100 g und mehr für bestimmte Tone der Montmorillonitart. Illittone haben eine Ionenaustauschkapazität, die in dem unteren Abschnitt des Bereiches liegt, d.h. rund 26 mÄqu./100 g für einen durchschnittlichen Illiton.

Illit- und

Es wurde bestimmt, daß Kaolinittone mit ihren relativ geringen Ionenaustauschkapazitäten in den vorliegenden Zusammensetzungen nicht brauchbar sind. Dennoch stellen solche

Illit- und Kaolinit tone eine größere Komponente der Ton-schmutzarten dar und werden, wie oben angegeben, von Gewebe-oberflächen mittels der erfundungsgemäßigen Zusammensetzungen entfernt. Smectite, wie Nontronit, der eine Ionenaustausch-kapazität von annähernd 50 mÄqu./100 g aufweist, Saponit, der eine Ionenaustauschkapazität von rund 70 mÄqu./100 g hat, und Montmorillonit, der eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 70 mÄqu./100 g besitzt, sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Zusammensetzungen brauchbar, da sie auf dem Gewebe abgeschieden werden und die gewünschten Weichmachungs-vorteile ergeben. Demgemäß können im Rahmen der Erfindung verwendbare Tonmaterialien als expandierbare, dreischichtige Tone vom Smectittyp charakterisiert werden, die eine Ionenaustauschkapazität von wenigstens etwa 50 mÄqu./100 g haben.

Obgleich keine Einschränkung auf Grund einer Theorie erfolgen soll, scheinen die vorteilhaften Weichmachungs- (und potentiellen Farbstoffabfang- usw.) -ergebnisse der erfundungsgemäßigen Zusammensetzungen den physikalischen Kenn-merkmalen und Ionenaustauscheigenschaften der darin verwende-ten Tone zuzuschreiben zu sein. Versuche haben nämlich gezeigt, daß nicht expandierbare Tone, wie Kaolinite und Illite, die beide Tone mit Ionenaustauschkapazitäten unterhalb 50 mÄqu./100 g sind, die vorteilhaften Aspekte der Tone, die im Rahmen der erfundungsgemäßigen Zusammensetzungen angewendet werden, nicht liefern. Ferner bewirken die besonderen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Smectittone offenbar deren Wechselwirkung und/oder Dispergierung durch die poly-anionischen Gerüststoffsalze, die in den erfundungsgemäßigen Zu-sammensetzungen verwendet werden. Es wurde nun gefunden, daß beim Inberührungsbringen der im Rahmen der Erfindung verwende-ten Smectittone homogene stabile Tonsuspensionen entstehen, statt daß eine Agglomeration unter Bildung viskoser Gele auf-tritt, falls diese Tone wässrigen Waschbädern in körnigen Zu-sammensetzungen zugesetzt werden können, welche polyanioni-sche Detergensgerüststoffe des beschriebenen Typs enthalten.

Die Probleme der Gelierung und Agglomierung, die üblicherweise auftreten, wenn Smectittone in fester Form wässrigen Medien zugesetzt werden, werden durch das Vorliegen der Gerüststoffe vermieden. Offenbar dienen die negativen elektrischen Ladungen auf den Gerüststoffanionen zur Abstoßung der Tonteilchen, wobei die gewünschte homogene Tondispersion erhalten und die Agglomierung verhindert wird. Welcher Grund auch immer für die vorteilhafteste Zusammenwirkung der Detergents-Gerüststoffe und Smectittone, wie sie im Rahmen der Erfindung verwendet werden, vorliegt, die Kombination der polyanionischen Detergents-Gerüststoffe mit den expandierbaren, dreischichtigen, dioktaedrischen Aluminosilicaten und expandierbaren, dreischichtigen, triktaedrischen Magnesiumsilicaten stellt ein Mittel zur Verfügung, durch das Smectittone einem oberflächenaktiven Mittel enthaltenden Medium in fester Form zugesetzt werden können, um die homogene Tondispersion zu schaffen, die für ein wirksames Weichmachen von Geweben erforderlich ist.

Die Smectittone, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, sind im Handel erhältlich. Solche Tone umfassen beispielsweise Montmorillonit, Volchonskoit, Nontronit, Hectorit, Saponit und Sauconit. Die Tone sind unter verschiedenen Handelsbezeichnungen erhältlich, z.B. Thixogel Nr. 1 und Gelwhite GP von der Firma Georgia Kaolin Co., Elizabeth, New Jersey; Volclay BC und Volclay Nr. 325 der Firma American Colloid Co., Skokie, Illinois; Black Hills Bentonite BH 450 von der Firma International Minerals and Chemicals; und Veegum Pro und Veegum F. von R.T. Vanderbilt. Solche Smectittypmineralien, die unter den oben angegebenen Handelsbezeichnungen erhältlich sind, können Mischungen der verschiedenen diskreten Mineralbestandteile enthalten. Solche Mischungen der Smectitmineralien sind für die Verwendung im Rahmen der Erfindung geeignet.

Obgleich beliebige der Tone vom Smectittyp mit einer

Kationenaustauschkapazität von wenigstens etwa 50 mÄqu./100 g im Rahmen der Erfindung brauchbar sind, so werden doch bestimmte Tone bevorzugt. Beispielsweise ist Gelwhite GP eine besonders weiße Form des Smectittons und wird daher zum Ansatz weißer, körniger Waschmittelzusammensetzungen bevorzugt. Volclay BC, ein Tonmineral vom Smectittyp mit einem Gehalt von wenigstens 3 % Eisen (ausgedrückt als Fe_2O_3) im Kristallgitter und mit einer sehr hohen Ionenaustauschkapazität, ist einer der tauglichsten und wirksamsten Tone zur Verwendung in den Waschmittelzusammensetzungen und wird vom Standpunkt der Leistungsfähigkeit des Produktes bevorzugt. Anderseits sind bestimmte Smectittone, die unter dem Namen "Bentonit" verkauft werden, so sehr durch andere Silicatminerale verunreinigt, daß deren Ionenaustauschkapazität unterhalb des erforderlichen Bereiches liegt; solche Tone sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wertlos.

Entsprechende Tonminerale zur Verwendung im Rahmen der Erfindung können auf Grund der Tatsache ausgewählt werden, daß Smectite ein echtes 14 Å Röntgenstrahlenbeugungsbild ergeben. Dieses charakteristische Merkmal in Kombination mit Austauschkapazitätsmessungen, die in der oben angegebenen Weise vorgenommen werden, ist eine Basis für die Auswahl spezieller Smectittypminerale für die Verwendung in den körnigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung.

Gegebenenfalls vorhandene Komponenten.

Die Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung können andere Materialien enthalten, die üblicherweise in solchen Zusammensetzungen verwendet werden. Beispielsweise können verschiedene Schmutzsuspendiermittel, wie Carboxymethylcellulose, Korrosionshemmstoffe, Farbstoffe, Füllstoffe, wie Natriumsulfat und Kieselsäure, optische Aufheller, Schaum-

18
versstärker, Schaumbremsen, Germizide, Antitrübungsmittel, Mittel zur pH-Werteinstellung, wie Natriumsilicat, Enzyme u.dgl., die zur Verwendung in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen auf dem einschlägigen Fachgebiet bekannt sind, verwendet werden. Gebundenes Wasser kann in den Waschmittelzusammensetzungen ebenfalls vorhanden sein.

Die tonhaltigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung liegen in körniger Form vor. Die Zusammensetzungen können durch einfaches Zusammenmischen der entsprechenden Bestandteile in trockener Form hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden dann dem Wasser zugesetzt, um eine Waschflüssigkeit zu bilden, die die vorliegenden Zusammensetzungen in einer Menge von etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% enthält. Man gibt verschmutzte Gewebe der Waschflüssigkeit zu und reinigt in der üblichen Weise. Die wirksame Menge der so verwendeten Waschmittelzusammensetzungen wird in gewissem Maße vom Gewicht der zu waschenden Kleidungsstücke und ihrem Verschmutzungsgrad abhängig sein. Wässrige Waschbäder, die diese Zusammensetzungen enthalten, ergeben entsprechende vorteilhafte Reinigungs- und Weichmachungsresultate mit verschmutzten Geweben, insbesondere bei Baumwolle und Baumwolle/Polyester-Mischungen. Das suspendierte Tonmaterial, das sich in der Waschflüssigkeit findet, dient auch zur Adsorption von ausgegangenem Farbstoff in Lösung, wobei die Farbstoffübertragung verringert oder verhindert wird.

Die körnigen gerüststoffhaltigen Waschmittelzusammensetzungen und das Gewebewasch- und -weichmachungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele veranschaulicht. Entschlichtete Baumwollfrotté-Waschlappen werden in wässrigen Lösungen gewaschen, die darin verschiedene tonhaltige gerüststoffhaltige körnige Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung gelöst enthalten. Die Weichheit der so gewaschenen Baumwolllappen wurde mit der Weichheit von Baumwolllappen verglichen, die in einer Lösung mit äquivalenter Konzentration des gleichen gerüststoffhaltigen körnigen Waschmittels ohne den Ton gewaschen wurden, sowie mit der Weichheit von Baumwolllappen, die in dieser gleichen tonfreien Waschmittellösung gewaschen und anschließend in Wasser gespült wurden, welches einen im Handel erhältlichen Gewebeweichmacher, nämlich das Produkt Downy, enthielt. Zusammensetzung und Lösungskonzentrationen sind in der nachstehenden Tabelle beschrieben.

Die Baumwolllappen wurden 10 Minuten in einer Miniaturwaschmaschine unter Bewegung gewaschen, die 7,58 l (2 Gallonen) Waschflüssigkeit mit einer Temperatur von 49°C und 0,45 g/3,79 l (7 grain/Gallone) künstliche Härte enthielt. Die Lappen machten 4 Gew.-% der Waschflüssigkeit aus. Nach dem Waschen wurden die Lappen schleudergetrocknet und mit 7,58 l Wasser von 49°C und 0,45 g künstlicher Härte je 3,79 l gewaschen. Die Lappen wurden dann in einer üblichen elektrischen Trocknungsvorrichtung getrocknet.

Nach mehreren Behandlungsprogrammen wurden die Test- und Vergleichslappen unter Anföhren durch einen Stab von 3 bis 5 Fachleuten hinsichtlich Weichheit beurteilt, wobei bei allen Lappen paarweise Vergleiche vorgenommen wurden. Die Fachleute ordneten ganze Zahlen von 0 bis 4 auf einer linearen Skala der Weichmachungsbehandlung jedes Paares zu, wobei die höheren Beurteilungen den entsprechend größeren Unterschieden in der Weichheit zugeschrieben wurden.

Die erhaltenen Daten wurden statistisch analysiert, um die mittleren Weichheitsbeurteilungen (in Stabbewertungseinheiten) für jede Behandlung und eine statistische Schätzung des geringsten signifikanten Unterschiedes (LSD) bei der Verlässlichkeitsgrenze von 95 % zu erhalten. Die Ergebnisse der Weichmachungstests sind in der folgenden Tabelle angegeben.

T a b e l l e :

Komponente, Gew.-%	Zusammensetzung Nr.:					
	1	2	3	4	5	6
Anionisches oberflächenaktives Mittel *	16,8	16,8	16,8	15,3	8,4	16,8
Natriumtripolyphosphat	32,9	32,9	32,9	45,0	24,7	49,5
Natriumsilicat	5,9	5,9	5,9	5,37	2,9	5,9
Natriumsulfat	19,6	29,6	29,6	12,8	7,0	14,1
Verschiedene kleinere Bestandteile	~4,1	~4,1	~4,1	~2,8	~1,6	~3,1
Gelwhite GP **	10,0					
Volclay BC ***				9,1	50,0	
Feuchtigkeit	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
<hr/>						
Lösungskonzentration der Zusammensetzung in Gew.-%	0,104	0,104	0,104	0,11	0,20	0,104
Lösungs-pH	9,5	9,2	9,2	9,3	9,3	9,2
Spülen	Was- ser	Was- ser	Downy (0,07 Gew-%)	Was- scr	Was- ser	Was- ser
Anzahl der Programme	4	4	4	2	2	2
Mittlerer Weichheitsgrad (Stabbewertungseinheit)	0,8	-2,1	0,2	-0,5	1,7	-2,6
Geringster signifikanter Unterschied (LSD)		0,9			1,0	

- Eine Mischung in einem Gewichtsverhältnis 1,22 : 1 von Natrium-talgalkylsulfat und Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkette des Sulfonats im Durchschnitt eine Länge von 11,8 Kohlenstoffatomen aufweist.
- Ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonitton mit einer Ionenaustauschkapazität von etwa 100 mÄqu./100 g.
- Ein im Handel erhältlicher Natrium-montmorillonitton mit einer Ionenaustauschkapazität von etwa 85 bis 100 mÄqu./100 g.

Aus der Tabelle kann ersehen werden, daß die Zusammensetzungen 1, 4 und 5 gemäß der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Weichmachungsergebnisse liefern, die jenen gerüststoffhäliger Waschmittelzusammensetzungen überlegen sind, die keine Tonweichmachungsmittel enthalten und daß Weichmachungsergebnisse erzielt werden, die jenen, welche mit einem im Handel erhältlichen Gewebeleichtmacher-Spülzusatz erhalten werden, vergleichbar sind.

Die Zusammensetzungen 1, 4 und 5 gemäß der vorliegenden Erfindung liefern auch ausgezeichnete Reinigungs- und Detergenswirkung, wenn sie in Waschlösungen bei den angewendeten Konzentrationen verwendet werden.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungsergebnisse werden erhalten, wenn das Gemisch anionischer oberflächenaktiver Mittel der Zusammensetzung 1, 4 oder 5 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von 2-Acetoxy-tridecan-1-sulfosäure; Natriummethyl- α -sulfopalmitat; Natrium- β -methoxyoctadecylsulfonat; Natriumkokosnussalkyläthylenglykoläthersulfonat oder dem Natriumsalz des Schwefelsäureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol Talgfettalkohol und 3 Molen Äthyleneoxid ersetzt wird.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungswirkung wird erhalten, wenn das Gemisch anionischer oberflächenaktiver Mittel der Zusammensetzung 1, 4 oder 5

(Tabelle) durch eine äquivalente Menge von 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-propan-1-sulfonat oder 3-(N,N-Dimethyl-N-alkylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat, wobei in beiden Verbindungen die Alkylgruppe im Durchschnitt eine Länge von 14,8 Kohlenstoffatomen aufweist; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat; 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propan-1-sulfonat; (N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-acetat; 3-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-propionat; 6-(N-Dodecylbenzyl-N,N-dimethylammonio)-hexanoat; (N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-acetat oder Natrium-3-(dodecylamino)-propan-1-sulfonat ersetzt wird.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungswirkung wird erhalten, wenn der Natriumtripolyphosphat-Gerüststoff in der Zusammensetzung 1, 4 oder 5 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von Natriumnitrolotriacetat, Natriummellithat, Natriumcitrat oder Natriumcarbonat ersetzt wird.

Im wesentlichen gleiche Reinigungs- und Weichmachungswirkung wird erhalten, wenn das Tonweichmachungsmittel der Zusammensetzung 1, 4 oder 5 (Tabelle) durch eine äquivalente Menge von Volchonskoit, Nontronit, Hectorit oder Sauconit ersetzt wird, wobei alle diese Tone eine Ionenaustauschkapazität von mehr als 50 mÄqu./100 g aufweisen.

Außer den unerwarteten Gewebeweichmachungsvorteilen, welche die gerüststoffhältigen Waschmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung liefern, gibt es auch andere Vorteile, welche durch diese Erfindung ermöglicht werden. Beispielsweise ist die Hemmung der Farbstoffübertragung, wie sie eben erwähnt ist, ein signifikanter Vorteil, den übliche Gewebe- weichmacherzusammensetzungen üblicherweise nicht erbringen.

Im übrigen ergibt die spezielle beschriebene Klasse von

Tonen, die auf den Geweben abgelagert werden, Vorteile hinsichtlich der Schmutzfreisetzung. Die Tone werden durch die zu waschenden Gewebe adsorbiert, wobei eine Oberfläche mit verbesserter Schmutzfreisetzung geschaffen wird. Die Vorteile, die sich aus dieser Behandlung ergeben, bestehen darin, daß während der nachfolgenden Waschbehandlungen Flecken und Schmutz leichter von den Geweben entfernt werden als vergleichsweise bei einem Gewebe, das vorher keiner Behandlung mit den tonhaltigen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung unterworfen worden ist. Weiterhin werden alle diese Vorteile erzielt, ohne die Wasserabsorptionseigenschaften der behandelten Gewebe zu beeinträchtigen. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu üblichen Gewebeweichmachern auf Basis quaternärer Ammoniumverbindungen, die die Tendenz zeigen, die Wasserabsorptionseigenschaften behandelter Gewebe nach mehreren Waschprogrammen zu verringern.

Es ist besonders signifikant, daß jeder der oben angegebenen Vorteile in keiner Weise die Gesamtreinigungswirksamkeit der Waschmittelzusammensetzung beeinträchtigt oder stört. Es ist besonders bemerkenswert, daß diese Leistungen während der relativ kurzen Spanne eines kurzen Waschprogrammes, beispielsweise in etwa 6 bis etwa 15 Minuten, erreicht werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Körnige gerüststoffhältige Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) etwa 2 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% einer synthetischen Nichtseifendetergensverbindung aus der anionische synthetische Detergentien, ampholytische synthetische Detergentien, zwitterionische synthetische Detergentien und deren Mischungen umfassenden Gruppe;
- (b) etwa 10 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Detergens-Gerüststoffsalzes; und
- (c) etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% eines Weichmachungsmittels auf Basis Smectitton mit einer Ionenaustauscherkapazität von wenigstens etwa 50 mÄqu./100 g

enthält, wobei diese Zusammensetzung einen Lösungs-pH-Wert von etwa 7 bis etwa 12 ergibt, wenn sie in Wasser in einer Konzentration von etwa 0,12 Gew.-% aufgelöst wird.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) die synthetische Detergensverbindung ein anionisches synthetisches Detergens ist und in einer Menge von etwa 5 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% vorliegt;
- (b) das Gerüststoffsalz aus der Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetallpolyphosphate, Alkalimetalltripolyphosphate, Alkalimetallbicarbonate, Alkalimetallsulfate, wasserlösliche Aminopolyacctate, wasserlösliche Salze der Phytinsäure und wasserlösliche Polyphosphonate umfassenden Gruppe ausgewählt ist und in einer Menge von etwa 20 Gew.-% bis etwa

50 Gew.-% vorliegt; und

(c) das Tonweichmachungsmittel vom Smectittyp aus der di-
oktaedrische expandierbare dreischichtige Aluminosili-
cate und trioktaedrische expandierbare dreischichtige
Magnesiumsilicate umfassenden Gruppe ausgewählt ist und
in einer Menge von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%
vorliegt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Smectitton-Weichmachungsmittel aus der
Montmorillonite, Volchonskoite, Nontronite, Hectorite und
Sauconite umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das anionische oberflächenaktive Mittel ein
wasserlösliches Salz eines organischen Schwefelsäurereak-
tionsproduktes mit einer Alkylgruppe von etwa 8 bis etwa
22 Kohlenstoffatomen und einem Schwefelsäureester- oder
Sulfonsäureesterrest ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das anionische oberflächenaktive Mittel aus
der Natrium-linear-alkylbenzolsulfonat, worin die Alkyl-
kette im Durchschnitt eine Länge von etwa 10 bis 18 Kohlen-
stoffatomen aufweist, Natrium-talgalkylsulfat; 2-Acetoxy-
tridecan-1-sulfonsäure; Natriummethyl- α -sulfopalmitat; Na-
trium- β -methoxyoctadecylsulfonat; Natrium-kokosnussalkyl-
äthylenglykoläthersulfonat; das Natriumsalz des Schwefel-
säureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol Talgfettalko-
hol und 3 Molen Äthylenoxid und deren Mischungen umfassen-
den Gruppe ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Gerüststoffsalz aus der Natriumtripoly-
phosphat, Natriumnitriilotriacetat, Natriummellitrat, Natrium-
citrat und Natriumcarbonat umfassenden Gruppe ausgewählt ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Tonweichmachungsmittel vom Smectittyp Montmorillonit ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Tonweichmachungsmittel vom Smectittyp Gelwhite GP ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Tonweichmachungsmittel vom Smectittyp Volclay BC ist.

10. Körnige gerüststoffhältige Waschmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) etwa 5 bis etwa 20 % einer Mischung im Gewichtsverhältnis 1,22 : 1 von Natrium-talgalkylsulfat und Natrium-linearalkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkette des Sulfonats im Durchschnitt eine Länge von etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweist;
- (b) etwa 20 bis etwa 50 % eines Natriumtripolyphosphat-Gerüststoffsalzes; und
- (c) etwa 5 bis etwa 15 % Gelwhite GP-Ton-Weichmachungsmittel enthält.

11. Verfahren zum gleichzeitigen Waschen und Weichmachen von Geweben, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Gewebe mit einem wässerigen Medium in Berührung bringt, das etwa 0,02 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthält.

Für: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY


Dr. Hans Chr. Beif
Rechtsanwalt

- 37 -

309884/1470